

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



| | |
|-----------------------|-----|
| REC'D 12 JANVIER 2004 | |
| WIPO | PCT |

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 55 664.4

Anmeldetag: 28. November 2002

Anmelder/Inhaber: Kodak Polychrome Graphics GmbH,
Osterode am Harz/DE

Bezeichnung: Für lithographische Druckplatten geeignete Photo-
polymerzusammensetzung

IPC: G 03 F 7/027

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

KPG Inv. 1201
Kodak Polychrome Graphics GmbH
u.Z.: G 2498 DE

28. Nov. 2002

FÜR LITHOGRAPHISCHE DRUCKPLATTEN GEEIGNETE PHOTOPOLYMER- ZUSAMMENSETZUNG

Die Erfindung betrifft strahlungsempfindliche Elemente, insbesondere strahlungsempfindliche Elemente, deren Beschichtung ein Oligomer mit Biuret-Struktureinheit und ein Phosphazene-Oligomer enthält. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung solcher Elemente, eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung, geeignet für die Herstellung solcher Elemente, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines bebilderten Elements aus solchen strahlungsempfindlichen Elementen.

Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, Drucktuch genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene, lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, dass er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Eine solche Platte wird als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als negativ arbeitend bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende Bildbereich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten, wobei ein Film auf den Plattenvorläufer - zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum - aufgebracht wird. Die Platte wird dann mit einer Strahlungsquelle belichtet. Falls eine positive Platte verwendet wird, ist der dem

Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so lichtundurchlässig, dass Licht die Platte nicht erreicht, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während der durch Licht nicht angegriffene Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert wird und deshalb hydrophil ist.

Lichtempfindliche Gemische werden seit Jahren in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von lichtempfindlichen Materialien, wie z.B. Lötmasken für gedruckte Schaltungen und Druckplatten, verwendet. Speziell für neuere Anwendungen (z.B. bei Belichtung mit Lasern) wird jedoch eine verbesserte Empfindlichkeit, besonders im sichtbaren Spektralbereich benötigt, so dass die Belichtungszeit verkürzt werden kann. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ist es ebenfalls wichtig, dass Laser niedriger Intensität verwendet werden können, die kostengünstiger und zuverlässiger sind als Laser hoher Intensität. Es wird daher seit einiger Zeit versucht, die Empfindlichkeit von lichtempfindlichen Gemischen, die in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen eingesetzt werden sollen, zu erhöhen.

Es ist bekannt, dass die radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart von photoreduzierbaren Farbstoffen und Reduktionsmitteln, z.B. Aminen initiiert werden kann (US-A-3,097,096). Die EP-A-122 223 offenbart Photoinitiatoren und photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die Metallocene enthalten. Durch den Einsatz solcher Metallocene konnte die Empfindlichkeit der photopolymerisierbaren Schicht erhöht und damit die notwendige Bestrahlungsdauer und die erforderliche Leistung der Strahlungsquelle verringert werden. Es wurde auch versucht, durch Einsatz von weiter modifizierten Metallocenen verbesserte Ergebnisse zu erhalten, so z.B. in der EP-A-401 165, der US-A-4,590,287, der EP-A-255 486, der EP-A-256 981 und der US-A-5,106,722.

Die DE-A-40 08 815 beschreibt ein photopolymerisierbares Gemisch, das ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und mindestens einer photooxidierbaren Gruppe im Molekül und eine Metallocenverbindung als Photoinitiator enthält.

Um eine weitere Verbesserung der Empfindlichkeit zu erzielen, wurde versucht, die Metallocenverbindung gemeinsam mit einem Coinitiator einzusetzen. So offenbart die EP-B-269 573 flüssige Gemische von Photoinitiatoren, bei denen es sich um Lösungen von Titanoxenverbindungen in flüssigen Photoinitiatoren vom Typ der α -Hydroxy- und α -Aminoacetophenonderivate handelt. In der DE-A-38 32 032 wird ein photopolymerisierbares Gemisch beschrieben, das ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe, einen photoreduzierbaren Farbstoff und als Initiator eine Metallocenverbindung und einen Coinitiator enthält. Bei dem Coinitiator handelt es sich um eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung, die zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit dienen soll. Bevorzugt sind Verbindungen mit einem Triazinring im Grundkörper, der zwei Trihalogenmethylgruppen trägt.

Die DE-A-40 13 358 beschreibt ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists unter Verwendung von Metallocenverbindungen als Photoinitiator, durch das eine Verbesserung der Empfindlichkeit erzielt werden soll.

In der US-A-3,717,558 sind Metallocene von Nebengruppenelementen in Kombination mit einem weiteren Photoinitiator, der eine aktivierte halogenhaltige Gruppe aufweist, für den Einsatz in photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterialien beschrieben. Diese Initiatorkombinationen sind aber sehr sauerstoff- und hydrolyseempfindlich und dadurch für die Herstellung von Druckplatten und Resistmaterialien wenig geeignet.

Es ist auch bekannt, dass man eine Kombination aus speziellen Organometallverbindungen und Oniumsalzen in einem Härtungsmittel für polymerisierbare Zusammensetzungen einsetzen kann (US-A-5,086,086). Als Metallocenverbindung werden hier Organometallverbindungen eingesetzt, deren wesentliches Merkmal darin besteht, dass mindestens eine Metall-Metall-Sigma-Bindung vorhanden ist, d. h., dass mindestens zwei Übergangsmetallatome in einem Komplex vorliegen. Die Härtungsmittel von US-A-5,086,086 werden nicht gemeinsam mit Farbstoffen zur lichtinduzierten Polymerisation eingesetzt.

Die US-A-4,971,892 offenbart photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die insbesondere für Druckplatten geeignet sind, und die gegenüber sichtbarem Licht eine hohe Empfindlichkeit aufweisen sollen. Diese photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten als Initiatorsystem für die radikalische Polymerisation einen Initiator ausgewählt aus Diaryliodoniumsalzen, halogenierten Triazinen und Triarylsulfoniumsalzen sowie einen speziellen Merocyaninfarbstoff.

Die US-A-4,959,297 betrifft photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die wenigstens ein Vinylmonomer, das zur Radikalpolymerisation befähigt ist, ein Photoinitatorsystem, ein Diaryliodoniumsalz, ein Pigment, eine oder mehrere elektronenschiebende Verbindungen und Hilfsstoffe enthalten. Schließlich offenbart DE-A-4,217,495 ein photopolymerisierbares Gemisch und ein daraus hergestelltes Aufzeichnungsmaterial.

In DE-A-4,418,645 wird ein lichtempfindliches Gemisch beschrieben, das ein Bindemittel, eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und einen oder mehrere im Bereich von 250 nm bis 700 nm absorbierende Farbstoffe enthält, sowie ein Initiatorsystem, welches mindestens eine Metallocenverbindung und mindestens eine Oniumverbindung enthält.

In EP-A-453237 werden filmbildende, lichtempfindliche Harzzusammensetzungen für gedruckte Schaltungen, Halbleiterbauteile etc. beschrieben. Die Zusammensetzung enthält einen nicht lichtempfindlichen Polyimidvorläufer, einen Polymerisationsinitiator und ein polymerisierbares Monomer/Oligomer, das durch Polymerisation ein hoch-temperaturbeständiges Polymer bereitstellt. Bei dem polymerisierbaren Monomer kann es sich z.B. um ein Gemisch eines (Meth)acrylsäuremonomers/-oligomers mit einem Phosphazemonomer/-oligomer handeln. Es wird beschrieben, dass sich die erhaltenen Filme durch gute Hitzebeständigkeit, Feuchtigkeitsbeständigkeit, Isoliereigenschaften, Wetterbeständigkeit, Festigkeit sowie geringe Herstellungskosten auszeichnet. Die Lichtempfindlichkeit der Zusammensetzungen wird nicht diskutiert.

EP-A-557943 betrifft härtbare Harzzusammensetzungen, die eine härtbare Phosphazerverbindung enthalten. Es wird besonders auf die Oberflächenhärte, Transparenz und Wetterbeständigkeit von daraus hergestellten Filmen hingewiesen; als mögliche Anwendungsbereiche dieser Filme werden z.B. Autolacke, Baumaterialien und Bodenbeläge genannt. Eigenschaften wie Lichtempfindlichkeit und Auflösung der härtbaren Harzzusammensetzungen werden nicht diskutiert.

Bei Lötmasken für gedruckte Schaltungen kommt es neben einer guten Haftung der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung auf dem Träger vor allem auf eine besondere Oberflächenhärte der Beschichtung an. In WO 00/68739 wird beschrieben, dass durch Verwendung ausgewählter polymerisierbarer Phosphazerverbindungen eine zufriedenstellende Oberflächenhärte und Haftung auf dem Träger erreicht werden können. Lagerbeständigkeit und Strahlungsempfindlichkeit solcher strahlungsempfindlicher Zusammensetzungen werden nicht diskutiert.

In DE-A-2,361,041 wird eine photopolymerisierbare Kopiermasse beschrieben, die auch auf nicht besonders veredelten Metallträgern eine ausreichende Haftung zeigt, ohne jedoch klebrig zu sein. Die Kopiermassen zeigen nur einen geringen Kaltfluss und lassen sich besonders gut in Form sogenannter Trockenresistmaterialien einsetzen. Die Kopiermassen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein bei 100°C nichtflüchtiges, polymerisierbares, Säureamidgruppen enthaltendes Acryl- oder Alkylacrylsäurederivat mit mindestens 2 polymerisierbaren Gruppen im Molekül enthalten. Auch hier werden Lagerbeständigkeit und Strahlungsempfindlichkeit nicht diskutiert.

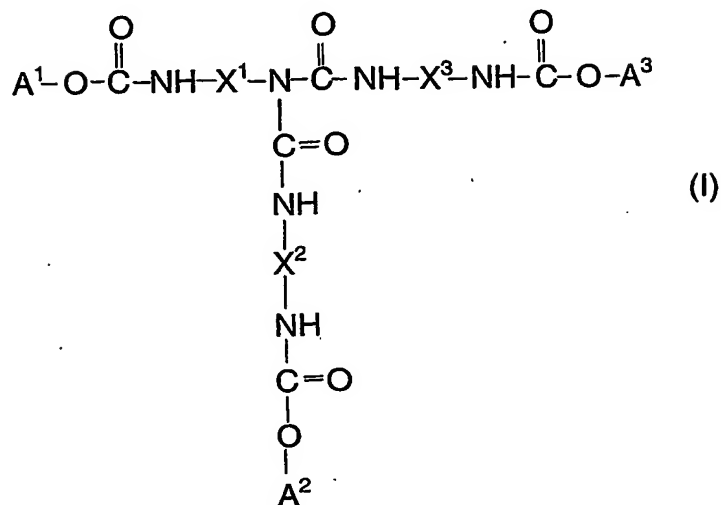
Trotz der bereits erzielten Fortschritte bei der Verbesserung der Haftung auf dem Träger und der Steigerung der Strahlungsempfindlichkeit von photopolymerisierbaren Gemischen besteht weiterhin ein Bedarf an Gemischen mit noch weiter verbesserten Eigenschaften, insbesondere einer exzellenten Strahlungsempfindlichkeit bei gleichzeitig guter Lagerbeständigkeit.

Es ist Aufgabe der Erfindung, neue strahlungsempfindliche Elemente zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den im Stand der Technik bekannten verbesserte Eigenschaften aufweisen, insbesondere eine hohe Lichtempfindlichkeit, eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Auflösung bei gleichzeitiger guter Lagerbeständigkeit und – im Falle von Druckplatten – hoher Auflagenleistung auf der Druckmaschine.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Bereitstellung eines strahlungsempfindlichen Elements, umfassend

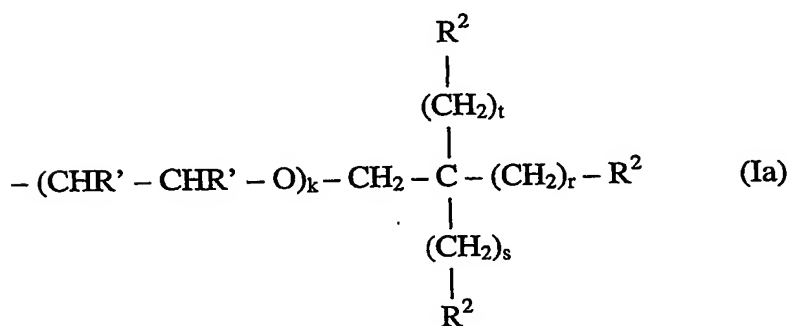
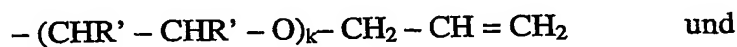
- (a) einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger und
- (b) eine strahlungsempfindliche Beschichtung, umfassend
 - (i) mindestens einen Absorber, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Sensibilisatoren, der Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbieren kann;

(ii) mindestens ein Oligomer A der Formel (I)

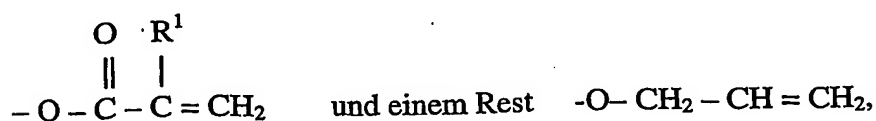


wobei X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ Alkandiyl und $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ Arylen,

A^1 , A^2 und A^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus



wobei R' unabhängig aus einem Wasserstoffatom und CH_3 ausgewählt wird und $k = 0$ oder eine ganze Zahl von 1-10 ist, jedes R^2 unabhängig ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, einem Rest

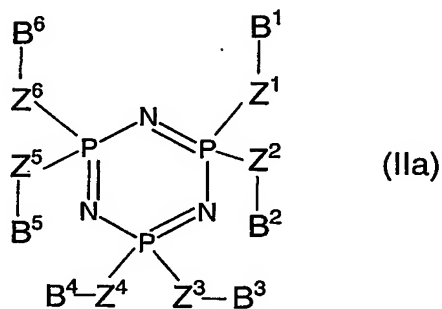
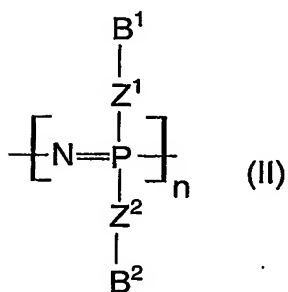


R^1 ein Wasserstoffatom oder ein $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkylrest ist und

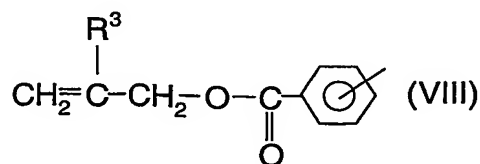
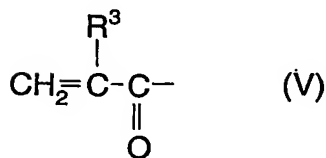
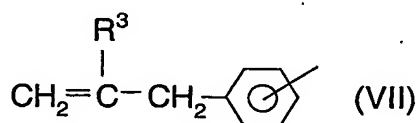
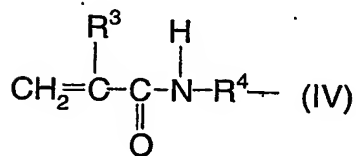
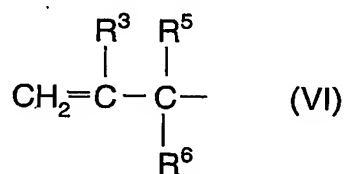
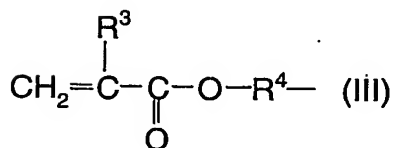
r, s und t unabhängig voneinander 0 oder 1 sind

mit der Maßgabe, dass bei jedem der Reste A^1 , A^2 und A^3 mindestens ein R^2 verschieden von einem Wasserstoffatom ist, wenn A^1 , A^2 und A^3 alle für einen Rest der Formel (Ia) stehen, und

- (iii) mindestens ein Oligomer B, bei dem es sich um ein Phosphazen der Formel (II) oder (IIa) handelt:



wobei Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 und Z^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus $-O-$ und $-NR-$, R ein Wasserstoffatom oder ein $C_1 - C_{12}$ Alkylrest ist, n größer als 3 ist und B^1 , B^2 , B^3 , B^4 , B^5 und B^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus



wobei R^3 ein Wasserstoffatom oder ein $C_1 - C_{12}$ Alkylrest ist, R^4 ein $C_2 - C_{12}$ Alkandiyrest ist und R^5 und R^6 jeweils unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem $C_1 - C_{12}$ Alkylrest ausgewählt werden.

Sofern nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter Alkylrest und Alkandiyrest ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylrest bzw. Alkandiyrest verstanden. Diese Reste können gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Jod), $C_1 - C_{12}$ Alkoxyresten,

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R}'' \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R}'' \end{array}$ und $-\text{O}-\text{R}''$ (wobei R'' ein $C_1 - C_{18}$ Alkylrest ist), aufweisen.

Sofern nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter Arylrest oder Arylenrest ein aromatischer carbocyclischer ein- bzw. zweiwertiger Rest mit einem Ring oder mehreren kondensierten Ringen verstanden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus Halogenatom (Fluor, Chlor, Brom, Jod), $C_1 - C_{12}$ Alkoxyresten,

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R}'' \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R}'' \end{array}$ und $-\text{O}-\text{R}''$ (wobei R'' ein $C_1 - C_{18}$ Alkylrest ist), aufweist.

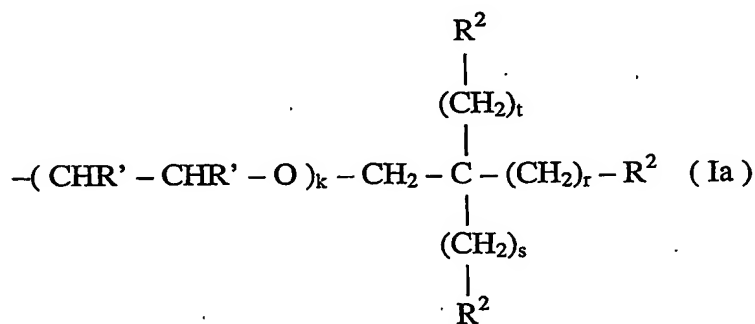
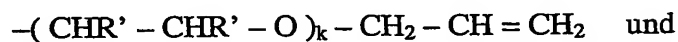
Die Schreibweise (Meth)acrylat bzw. (Meth)acrylsäure bedeutet, dass sowohl das Methacrylat als auch das Acrylat bzw. sowohl die Methacrylsäure als auch die Acrylsäure gemeint ist.

Für die Erzielung einer hohen Empfindlichkeit bei gleichzeitig guter Entwickelbarkeit und Lagerbeständigkeit ist es entscheidend, dass die strahlungsempfindliche Zusammensetzung mindestens ein Oligomer vom Biuret-Typ der Formel (I) und mindestens ein Phosphazen-Oligomer der Formel (II) oder (IIa) enthält.

Beim Oligomer der Formel (I) werden die Reste X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander aus $C_2 - C_{18}$ Alkandiyresten (bevorzugt $C_2 - C_8$ Alkandiy, besonders bevorzugt Hexamethylen) und $C_6 - C_{20}$ Arylen (bevorzugt Phenylen oder Naphthylen) ausgewählt. Es ist bevorzugt, dass $X^1 = X^2 = X^3$ gilt.

Gemäß einer Ausführungsform wird Oligomer A erhalten durch Umsatz von mindestens einem (eine) Hydroxygruppe(n) enthaltenden Acrylat oder Methacrylat mit dem Biuret des Hexamethylendiisocyanats.

Die Reste A^1 , A^2 und A^3 werden unabhängig ausgewählt aus



Wenn A^1 , A^2 und A^3 alle für einen Rest der Formel (Ia) stehen, ist es wichtig, dass bei jedem der Reste A^1 , A^2 und A^3 mindestens ein Rest R^2 kein Wasserstoffatom ist, so dass eine C - C Doppelbindung vorhanden ist.

R^1 ist ein Wasserstoffatom oder $C_1 - C_{12}$ Alkylrest, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder $C_1 - C_4$ Alkylrest, besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

R' wird unabhängig aus einem Wasserstoffatom und CH_3 ausgewählt; vorzugsweise sind beide R' Wasserstoff, oder ein Rest R' ist Wasserstoff und der andere CH_3 . k ist eine ganze Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 0.

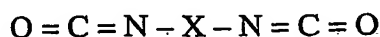
Wenn R^2 kein Wasserstoffatom ist, ist R^2 bevorzugt ein Methacrylat- oder Acrylatrest.

r , s und t sind unabhängig voneinander 0 oder 1; es ist bevorzugt, dass $r = s = t$ gilt, besonders bevorzugt gilt $r = s = t = 1$.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform leiten sich A^1 , A^2 und A^3 unabhängig voneinander von Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Pentaerythrit, welches 3-fach mit (Meth)acrylsäure verestert ist, ab.

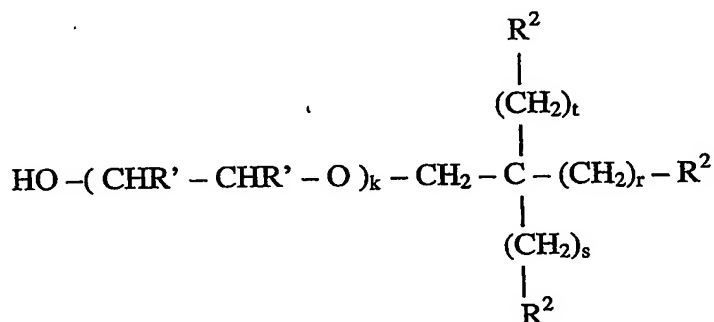
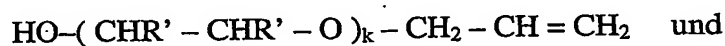
Oligomer A der Formel (I) kann folgendermaßen hergestellt werden:

In einer ersten Stufe wird das Biuret-Grundgerüst durch Umsetzung von mindestens einem Diisocyanat der Formel



(wobei X wie X^1 , X^2 und X^3 definiert ist) mit einer entsprechend ausgewählten Menge Wasser, üblicherweise 3 Mol Diisocyanat(en) und 1 Mol Wasser, hergestellt (siehe z.B. auch DE-B-1,101,394 und Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage (1963), Bd. 14/2, Seite 69 ff). Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise ohne Lösungsmittel.

In einer zweiten Stufe werden die endständigen Isocyanatgruppen mit mindestens einer (eine) Hydroxygruppe(n) enthaltenden ungesättigten Verbindung ausgewählt aus



umgesetzt, wobei R^2 , R' , k , r , s und t wie vorstehend definiert sind.

Wird das Biuret mit mehreren OH-Gruppen enthaltenden ungesättigten Verbindungen umgesetzt, kann die Umsetzung stufenweise (d.h., die ungesättigten Verbindungen werden nacheinander mit dem Biuret umgesetzt) oder gleichzeitig (d.h., die ungesättigten Verbindungen werden gleichzeitig mit dem Biuret umgesetzt) erfolgen.

Die Umsetzung erfolgt üblicherweise in aprotischen Lösungsmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, einem Keton (z.B. Methylethylketon) oder einem Ester (z.B. Essigsäurebutylester) in Gegenwart eines Katalysators (z.B. tertiäre Amine oder Zinnorganyle wie Dibutylzinndilaurat und Dioctylzinndilaurat) und eines Inhibitors zur Verhinderung der thermischen Polymerisation bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und etwa 80°C .

Anschließend kann bei Bedarf ein niederer Alkohol (z.B. Methanol oder Ethanol) zugegeben werden, um Reste von nicht umgesetztem Isocyanat abzureagieren.

Durch entsprechende Wahl der eingesetzten Molverhältnisse der ungesättigten Verbindungen kann das Verhältnis der verschiedenen Reste A^1 , A^2 und A^3 beeinflusst werden. Einzelheiten zur Herstellung der Oligomere A sind z.B. DE-A-2,361,041 zu entnehmen.

Die Strahlungsempfindliche Beschichtung kann eine oder mehrere Arten von Oligomer A enthalten.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung der erfindungsgemäßen Elemente enthält außerdem mindestens ein Phosphazenen-Oligomer B der Formel (II) oder (IIa).

Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 und Z^6 werden unabhängig voneinander ausgewählt aus $-O-$ und $-NR-$, wobei $-O-$ bevorzugt ist. R wird aus einem Wasserstoffatom und einem $C_1 - C_{12}$ (vorzugsweise $C_1 - C_6$) Alkylrest ausgewählt und ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom.

Die Reste B^1 , B^2 , B^3 , B^4 , B^5 und B^6 werden unabhängig aus den vorstehenden Formeln (III) bis (VIII) ausgewählt. Es ist bevorzugt, dass im Falle eines linearen Phosphazens der Formel (II) $B^1 = B^2$ gilt bzw. im Fall des cyclischen Phosphazens der Formel (IIa) $B^1 = B^2 = B^3 = B^4 = B^5 = B^6$ gilt.

R^3 wird aus einem Wasserstoffatom und einem $C_1 - C_{12}$ (vorzugsweise $C_1 - C_6$) Alkylrest ausgewählt; gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist R^3 entweder ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

R^4 ist ein $C_2 - C_{12}$ (vorzugsweise $C_1 - C_6$) Alkandiylrest.

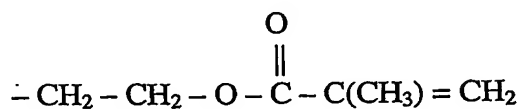
R^5 und R^6 werden unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem $C_1 - C_{12}$ (vorzugsweise $C_1 - C_6$) Alkylrest ausgewählt. Besonders bevorzugt sind R^5 und R^6 beide Wasserstoffatome.

Bei den Resten der Formeln (VII) und (VIII) ist es bevorzugt, dass die Bindungsstelle am Phenylring in para-Stellung zu dem gezeigten ungesättigten Substituenten ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die Reste B^1 und B^2 bzw. B^1 bis B^6 gleich und werden durch die Formel (III) wiedergegeben.

Cyclische Phosphazene der Formel (IIa) sind bevorzugt, und besonders bevorzugt sind Phosphazene der Formel (IIa), für die gilt:

$$B^1 = B^2 = B^3 = B^4 = B^5 = B^6 \text{ gleich}$$



Phosphazen-Oligomere, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind z.B. in EP-A-376021 und WO 00/68739 beschrieben. Einzelheiten zu ihrer Synthese sind diesen Druckschriften zu entnehmen. Die wesentlichen Synthesebedingungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Phosphazene der Formel II und II a werden aus den entsprechenden Chlorphosphazenen durch Umsetzung mit einer Verbindung B - OH (wenn Z für - O - steht) bzw. einer Verbindung B - NRH (wenn Z für - NR - steht) unter basischer Katalyse (z.B. mit Pyridin) hergestellt. Die Umsetzung erfolgt üblicherweise in einem aprotischen Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, THF, 1,4-Dioxan oder Cyclohexan.

Die Menge an Oligomer A und B in der strahlungsempfindlichen Beschichtung ist nicht besonders beschränkt, jedoch ist bevorzugt, dass Oligomer A in einer Menge von 5 bis 85 Gew.% (besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.%), bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vorhanden ist, und Oligomer B in einer Menge von 5 bis 60 Gew.% (besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.%), bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vorhanden ist.

Das Mengenverhältnis von Oligomer A zu Oligomer B ist nicht besonders beschränkt, beträgt jedoch vorzugsweise 1 : 0,1 bis 1 : 10, besonders bevorzugt 1 : 0,2 bis 1 : 5.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung enthält außerdem mindestens einen Absorber, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Sensibilisatoren.

Der Absorber wird so ausgewählt, dass er in dem Bereich des Spektrums, in dem später die für die Bilderzeugung verwendete Strahlungsquelle emittiert, zu einer merklichen Absorption fähig ist und vorzugsweise in diesem Bereich ein Absorptionsmaximum aufweist. Ist also z.B. geplant, das strahlungsempfindliche Element mit Hilfe eines IR-Lasers zu bebilden, so sollte der Absorber Strahlung im Bereich von etwa 750 bis 1200 nm merklich absorbieren und vorzugsweise dort ein Absorptionsmaximum aufweisen. Ist andererseits eine Bilderzeugung mit Hilfe von UV-Strahlung gewünscht, sollte der Absorber im Bereich von etwa

250 bis 400 nm merklich absorbieren und vorzugsweise dort ein Absorptionsmaximum aufweisen. Dem Fachmann sind geeignete Photoinitiatoren bzw. Sensibilisatoren bekannt, bzw. er kann durch einfache Tests (z.B. Aufnahme eines Absorptionsspektrums) leicht feststellen, ob im gewünschten Wellenlängenbereich eine merkliche Absorption auftritt.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Photoinitiator eine Verbindung verstanden, die bei Belichtung Strahlung absorbieren und allein, d.h. ohne Zusatz von Coinitiatoren, Radikale bilden kann. Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind: Triazinderivate mit 1 bis 3 CX₃-Gruppen (wobei jedes X unabhängig voneinander aus einem Chlor- und einem Bromatom ausgewählt wird, vorzugsweise ein Chloratom ist), Hexaarylbiimidazolverbindungen, Benzoinether, Benzilketale, Oximether, Oximester, α -Hydroxy- oder α -Amino-Acetophenone, Acylphosphine, Acylphosphinoxide, Acylphosphinsulfide, Metallocene, Peroxide etc. Beispiele für geeignete Triazinderivate sind 2-Phenyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2,4,6-Tris(trichlormethyl)-s-triazin, 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(Styryl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-methoxystyryl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(4-Methoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin, und 2-(4-Ethoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin und 2-[4-(2-Ethoxyethyl)-naphtho-1-yl]-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin. Als geeignete Oximether und Oximester sind z.B. solche zu nennen, die sich von Benzoin ableiten. Bevorzugte Metallocene sind z.B. Titanocene mit 2 fünfgliedrigen Cyclodienylgruppen wie z.B. Cyclopentadienylgruppen und ein oder zwei sechsgliedrigen aromatischen Resten mit mindestens einem ortho-Fluoratom und gegebenenfalls außerdem einer Pyrrolgruppe; am stärksten bevorzugt unter den Metallocenen sind bis(Cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titanium und Dicyclopentadien-bis-2,4,6-trifluorphenyl-titan oder -zirkon.

In der vorliegenden Erfindung kann ein einzelner Photoinitiator eingesetzt werden oder ein Gemisch aus zwei oder mehr.

Die Photoinitiatoren können entweder alleine oder in Kombination mit einem oder mehreren Coinitiatoren verwendet werden; der Zusatz von Coinitiatoren kann die Effektivität der Photoinitiiierung erhöhen.

Die Menge des/r Photoinitiator(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber – wenn vorhanden – vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew.%.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Sensibilisator eine Verbindung verstanden, die bei der Belichtung Strahlung absorbieren und allein, d.h. ohne Zusatz von Coinitiatoren, *keine* Radikale bilden kann.

Als geeignete Sensibilisatoren können alle lichtabsorbierenden Verbindungen eingesetzt werden, die photooxidierbar oder photoreduzierbar sind oder die in der Lage sind, ihre Anregungsenergie auf Rezeptormoleküle zu übertragen. Beispiele für solche Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Oxonolfarbstoffe, Diarylmethanfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, Xanthenfarbstoffe, Coumarinderivate, Ketocoumarinfarbstoffe, Acridinfarbstoffe, Phenazinfarbstoffe, Chinoxalinfarbstoffe, Pyrroliumfarbstoffe oder Thiapyrroliumfarbstoffe, Azaanulenfarbstoffe (wie Phthalocyanine und Porphyrine), Indigofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Polyarylene, Polyarylpolyene, 2,5-Diphenylisobenzofurane, 2,5-Diarylfurane, 2,5-Diarylthiofurane, 2,5-Diarylpyrrole, 2,5-Diarylcyclopentadiene, Polyarylphenylene, Polyaryl-2-pyrazoline, Carbonylverbindungen wie aromatische Ketone oder Chinone, z.B. Benzophenonderivate, Michler's Keton, Thioxantonderivate, Anthrachinonderivate und Fluorenonderivate.

In der vorliegenden Erfindung kann ein Sensibilisator oder ein Gemisch aus zwei oder mehr eingesetzt werden.

Die Sensibilisatoren werden in Kombination mit einem oder mehreren Coinitiatoren verwendet. Zusätzlich können Photoinitiatoren eingesetzt werden; dies ist allerdings nicht bevorzugt.

Die Menge des/r Sensibilisators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber – wenn vorhanden – vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 10 Gew.%. Sind in der Beschichtung sowohl Photoinitiatoren als auch Sensibilisatoren vorhanden, beträgt ihre Gesamtmenge vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.%.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Coinitiator eine Verbindung verstanden, die bei Belichtung im Wesentlichen nicht absorbieren kann und gemeinsam mit den lichtabsorbierenden Sensibilisatoren oder Photoinitiatoren Radikale bildet. Als Coinitiatoren eignen sich in der vorliegenden Erfindung z.B. Amine wie Alkanolamine oder 4-Dialkylaminbenzoesäureester, Diaryliodoniumsalze, Triarylsulfoniumsalze, Aryldiazoniumsalze, N-Arylglycinderivate, Diaryldiiminodiessigsäureverbindungen, Aryloxyessigsäure, aromatische Sulfonylhalogenide, Trihalogenmethylsulfone, Stickstoffheterocyclen

mit N-Oxid-Substituenten (wie Alkoxy-Pyridiniumsalze), Stickstoffheterocyclen wie N-Benzoyloxyphthalimid, Diazosulfonate, 9,10-Dihydroanthracenderivate, Thiolverbindungen (z.B. Mercaptobenzthiazol, Mercaptobenzimidazol und Mercaptotriazol), Triazinderivate mit 1 bis 3 CX₃-Gruppen (wobei jedes X unabhängig voneinander aus einem Chlor- und einem Bromatom ausgewählt wird, vorzugsweise ein Chloratom ist), Hexaarylbiimidazolverbindungen, Benzoinether, Benzilketale, Oximether, Oximester, α -Hydroxy- oder α -Amino-Acetophenone, Acylphosphine, Acylphosphinoxide, Acylphosphinsulfide, Metallozene, Peroxide etc. Carbonylverbindungen wie aromatische Ketone oder Chinone, z.B. Benzophenonderivate, Michler's Keton, Thioxantonderivate, Anthrachinonderivate und Fluorenderivate.

Viele Coinitiatoren können auch als Photoinitiatoren wirken, wenn in ihre Absorptionsbande eingestrahlt wird. So lassen sich strahlungsempfindliche Schichten realisieren, die über einen breiten Spektralbereich z.B. dadurch empfindlich sind, dass ein Photoinitiator oder Sensibilisator den langwelligen Spektralbereich (IR und/oder visueller Bereich) und ein Coinitiator den kürzerwelligen Bereich (z.B. UV-Bereich) abdeckt. Dieser Effekt kann von Vorteil sein, wenn der Anwender das gleiche Material mit verschiedenen Strahlungsquellen bestrahlen will. Im Sinne der gegebenen Definition ist der Coinitiator in diesem Fall für den IR bzw. visuellen Bereich tatsächlich Coinitiator, während er für den UV-Bereich als Photoinitiator wirkt.

In der vorliegenden Erfindung kann ein Coinitiator oder ein Gemisch von Coinitiatoren eingesetzt werden.

Die Menge des/r Coinitiators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise bei 0,2 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew.%.

Neben den radikalisch polymerisierbaren Oligomeren A und B kann die strahlungsempfindliche Beschichtung auch andere C-C ungesättigte Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere enthalten, welche mindestens eine C-C-Doppel- oder Dreifachbindung besitzen. Solche Verbindungen sind dem Fachmann gut bekannt und können ohne spezielle Limitierungen in der vorliegenden Erfindung genutzt werden. Bevorzugt sind Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, der Itaconsäure, der Croton- und Isocrotonsäure, der Maleinsäure und der Fumarsäure mit einer oder mehreren ungesättigten Gruppen in Form von Monomeren, Oligomeren oder Prepolymeren. Sie können in fester oder flüssiger Form vorliegen, wobei feste und zähflüssige Formen bevorzugt sind. Zu den Verbindungen, die als Monomere geeignet sind, zählen beispielsweise Trimethylolpropantriacylat und -methacrylat, Penta-

rythrittriacrylat und -methacrylat, Dipentaerythritmonohydroxypentaacrylat und -methacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat und -methacrylat, Pentaerythrittetraacrylat und -methacrylat, Ditrimethylolpropanetetraacrylat und -methacrylat, Diethylenglykoldiacrylat und -methacrylat, Triethylenglykoldiacrylat und -methacrylat oder Tetraethylenglykoldiacrylat und -methacrylat. Geeignete Oligomere bzw. Prepolymere sind beispielsweise Urethanacrylate und -methacrylate, Epoxidacrylate und -methacrylate, Polyesteracrylate und -methacrylate, Polyetheracrylate und -methacrylate oder ungesättigte Polyesterharze.

Neben Monomeren und/oder Oligomeren können auch Polymere verwendet werden, die radikalisch polymerisierbare C-C-Doppelbindungen in der Haupt- oder Seitenkette enthalten. Beispiele hierfür sind Reaktionsprodukte von Maleinsäureanhydrid-Olefin-Copolymeren mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten; Polyester, enthaltend eine Allylalkohol-estergruppe; Reaktionsprodukte von polymeren Polyalkoholen mit Isocyanato(meth)acrylaten; ungesättigte Polyester; (meth)acrylatterminierte Polystyrole, Poly(meth)acrylsäureester, Poly(meth)acrylsäuren, Poly(meth)acrylamide und Polyether. Der Prefix „(meth)“ idiziert in diesem Zusammenhang, dass sowohl Derivate der Acrylsäure als auch der Methacrylsäure benutzt werden können.

Weitere geeignete C-C-ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen sind z.B. in EP-A-1 176 007 beschrieben.

Der Gewichtsanteil der von Oligomer A und B verschiedenen radikalisch polymerisierbaren Monomere, Oligomere oder Polymere beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Beschichtung, bei Verwendung von Monomeren/Oligomeren besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.%.

Gegebenenfalls kann die strahlungsempfindliche Beschichtung der vorliegenden Erfindung außerdem ein Bindemittel oder ein Gemisch von Bindemitteln enthalten. Das Bindemittel wird vorzugsweise ausgewählt aus Polyvinylacetalen, Acrylpolymeren und Polyurethanen. Es ist bevorzugt, dass das Bindemittel Säuregruppen enthält, besonders bevorzugt Carboxylgruppen. Am meisten bevorzugt sind Acrylpolymeren. Bindemittel mit Säuregruppen weisen vorzugsweise eine Säurezahl im Bereich von 20 bis 180 mg KOH/g Polymer auf. Gegebenenfalls kann das Bindemittel ungesättigte Gruppen in der Hauptkette oder den Seitenketten enthalten. Solche ungesättigten Bindungen sind in Lage, eine radikalische Photopolymerisationsreaktion zu durchlaufen oder eine andere Photoreaktion, wie z.B. eine 2+2-Photocycloaddition.

Das Bindemittel liegt vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 85 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vor, besonders bevorzugt 0 bis 60 Gew.%.

Die erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Zusammensetzung kann außerdem kleine Mengen eines Thermopolymerisationsinhibitors enthalten, um eine unerwünschte Thermopolymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers während der Herstellung oder der Lagerung der lichtempfindlichen Zusammensetzung zu verhindern. Geeignete Beispiele für Inhibitoren der Thermopolymerisation sind z.B. Hydrochinon, p-Methoxyphenol, 2,6-Di-t-butyl-p-cresol, Pyrrogallol, t-Butylcatechol, Benzochinon, 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-t-butylphenol) und N-Nitrosophenylhydroxylaminsalze. Die Menge des Thermopolymerisationsinhibitors in der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0 Gew.% bis 5 Gew.% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.%. Vielfach gelangen die Thermopolymerisationsinhibitoren über kommerzielle Monomere oder Oligomere in die strahlungsempfindliche Beschichtung und werden daher nicht ausdrücklich ausgewiesen.

Außerdem kann die erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Beschichtung Farbstoffe oder Pigmente zum Anfärben der Schicht enthalten. Beispiele des Farbmittels sind z.B. Phthalocyaninpigmente, Azopigmente, Ruß und Titandioxid, Ethylviolett, Kristallviolett, Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe und Cyaninfarbstoffe. Die Menge des Färbemittels beträgt vorzugsweise 0 bis 20 Gew.% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.%.

Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der gehärteten Beschichtung kann die erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem weitere Additive wie Weichmacher oder anorganische Füllstoffe enthalten. Geeignete Weichmacher umfassen z.B. Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Didodecylphthalat, Dioctyladipat, Dibutylsebakat, Triacetylglycerin und Tricresylphosphat. Die Menge an Weichmacher ist nicht besonders beschränkt, beträgt jedoch vorzugsweise 0 bis 10 Gew.% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.%.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem bekannte Kettenübertragungsmittel, wie z.B. Mercaptoverbindungen, enthalten. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, verwendet, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.%.

Außerdem kann die strahlungsempfindliche Beschichtung Leucofarbstoffe enthalten, wie z.B. Leucokristallviolett und Leucomalachitgrün. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.%.

Des weiteren kann die strahlungsempfindliche Beschichtung oberflächenaktive Mittel enthalten. Geeignete Beispiele sind siloxanhaltige Polymere, fluorhaltige Polymere und Polymere mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.%.

Weitere optionale Bestandteile der strahlungsempfindlichen Beschichtung sind anorganische Füllstoffe, wie z.B. Al_2O_3 und SiO_2 . Sie liegen vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vor, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente können z.B. Druckformvorläufer (insbesondere Vorläufer von Lithographiedruckplatten), Leiterplatten für integrierte Schaltungen oder Photomasken sein.

Bei der Herstellung von Druckformvorläufern wird als Träger vorzugsweise ein dimensionsbeständiges platten- bzw. folienförmiges Material verwendet. Als ein solches dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folienmaterial wird vorzugsweise eines verwendet, das bereits bisher als Träger für Drucksachen verwendet worden ist. Zu Beispielen für einen solchen Träger gehören Papier, Papier, das mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) beschichtet ist, eine Metallplatte oder -folie, wie z.B. Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen), Zink- und Kupferplatten, Kunststofffilme aus beispielsweise Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat, und ein Laminat aus Papier oder einem Kunststofffilm und einem der obengenannten Metalle oder ein Papier/Kunststofffilm, der durch Aufdampfen metallisiert worden ist. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte oder -folie besonders bevorzugt, da sie bemerkenswert dimensionsbeständig und billig ist und außerdem eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung zeigt. Außerdem kann eine Verbundfolie verwendet werden, bei der eine Aluminiumfolie auf einen Polyethylenterephthalatfilm auflaminiert ist.

Ein Metallträger, insbesondere ein Aluminiumträger, wird vorzugsweise mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufrauung (z.B. durch Bürsten im trockenen Zustand, oder

Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen oder auf elektrochemischem Wege, z.B. mit einem Salzsäureelektrolyten), Anodisierung und Hydrophilisierung unterworfen.

Zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxydierten Metallträgers kann dieser einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von Natriumsilicat, Calciumzirkoniumfluorid, Polyvinylphosphonsäure oder Phosphorsäure unterworfen werden. Im Rahmen dieser Erfindung umfaßt der Ausdruck "Träger" auch einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger, der z.B. eine hydrophilisierende Schicht auf der Oberfläche aufweist.

Die Details der o.g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Das zusätzliche Aufbringen einer wasserlöslichen sauerstoff-sperrenden Deckschicht auf die strahlungsempfindliche Schicht kann von Vorteil sein. Zu den für die Deckschicht geeigneten Polymeren gehören u.a. Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol/Polyvinylacetat-copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetatcopolymere und Gelatine. Das Schichtgewicht der Deckschicht kann z.B. 0,1 bis 4 g/m² betragen, und besonders bevorzugt 0,3 bis 2 g/m². Die erfindungsgemäßen Druckplattenvorläufer haben jedoch auch ohne Deckschicht exzellente Eigenschaften. Die Deckschicht kann auch Mattierungsmittel (d.h. organische oder anorganischen Partikel mit 2 bis 20 µm Teilchengröße) enthalten, die bei der Kontaktbelichtung die Planlage des Films erleichtern.

Die so hergestellten Druckplattenvorläufer werden in der dem Fachmann bekannten Weise mit Strahlung einer geeigneten Wellenlänge bildweise belichtet und anschließend mit einem handelsüblichen wässrigen alkalischen Entwickler entwickelt. Gegebenenfalls kann nach dem bildweisen Bestrahlen (d.h. vor dem Entwickeln) eine Wärmebehandlung bei 50 bis 180°C, vorzugsweise bei 90 bis 150°C, vorgenommen werden.

Die entwickelten Platten können auf übliche Weise mit einem Konservierungsmittel ("Gummierung") behandelt werden. Die Konservierungsmittel sind wässrige Lösungen von hydrophilen Polymeren, Netzmitteln und weiteren Zusätzen.

Es ist weiterhin günstig, für bestimmte Anwendungen die mechanische Festigkeit der druckenden Schichten durch eine Wärmebehandlung (sogenanntes „Einbrennen“) und/oder eine Flutbelichtung (z.B. mit UV-Licht) zu erhöhen. Dazu wird vor dieser Behandlung die Platte zunächst mit einer Lösung behandelt, die die Nichtbildstellen so schützt, dass die Wärmebehandlung keine Farbannahme dieser Bereiche hervorruft. Eine hierfür geeignete Lösung ist z.B. in US-A-4,355,096 beschrieben. Das Einbrennen geschieht üblicherweise

bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 250°C. Druckplatten, die mit erfindungsgemäßen Druckplattenvorläufern hergestellt wurden zeigen jedoch auch ohne Wärmebehandlung/Flutbelichtung hervorragende Eigenschaften. Wird sowohl eingebrannt als auch flutbelichtet, können die beiden Behandlungsschritte gleichzeitig oder nacheinander erfolgen.

Lithographie-Druckplattenvorläufer gemäß der vorliegenden Erfindung zeichnen sich durch eine verbesserte Lichtempfindlichkeit bei gleichzeitig guter Lagerbeständigkeit aus; die entwickelten Druckplatten zeigen ausgezeichnete Abriebbeständigkeit, wodurch hohe Auflagen möglich sind.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter strahlungsempfindlichem Element auch ein Element verstanden, bei dem der Träger auf beiden Seiten mit einer strahlungsempfindlichen Beschichtung (und gegebenenfalls einer sauerstoffsperrenden Deckschicht) versehen ist. Eine einseitige Beschichtung ist allerdings bevorzugt.

Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiele 1 und 2 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Eine elektrochemisch aufgeraute und anodisierte Aluminiumfolie wurde einer Behandlung mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure (PVPA) unterzogen. Der so vorbehandelte Träger wurde mit der in Tabelle 1 gezeigten Lösung beschichtet und anschließend 5 Minuten bei 90°C getrocknet.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Beschichtungslösung

| | |
|---------|--|
| 0,82 g | Terpolymer hergestellt durch Polymerisation von 476 Gewichtsteilen Styrol, 476 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 106 Gewichtsteilen Methacrylsäure |
| 0,1 g | Kayamer PM-2 (1 mol Phosphorsäure verestert mit 1,5 mol Hydroxyethylmethacrylat von Coa Corp. Ltd., Japan) |
| 0,2 g | Mercapto-3-triazol |
| 2,86 g | Oligomer A |
| 0,41 g | Oligomer B |
| 1,25 g | einer Dispersion in Propylenglycolmonomethylether enthaltend 7,25 Gew.% Kupferphthalocyanin und 7,25 Gew.% Polyvinylacetal-Bindemittel mit 39,9 mol% Vinylalkohol, 1,2 mol% Vinylacetat, 15,4 mol% Acetalgruppen, abgeleitet von Acetaldehyd, 36,1 mol% Acetalgruppen, abgeleitet von Butyraldehyd und 7,4 Acetalgruppen von 4-Formylbenzoesäure |
| 0,115 g | Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titanium |
| 0,16 g | Diphenyliodoniumchlorid |
| 0,15 g | Ethyleosin |
| 45 ml | Propylenglycolmonomethylether |
| 5 ml | Aceton |

Die Lösung wurde filtriert und anschließend auf den vorbehandelten Träger aufgebracht. Das Trockenschichtgewicht der Photopolymerschicht betrug etwa 2 g/m^2 .

Die erhaltenen Proben wurden mit einer Deckschicht überzogen, in dem eine wässrige Lösung von Poly(vinylalkohol) (Airvol 203 erhältlich von Airproducts, mit einem Hydrolysegrad von 88%) aufgebracht wurde. Nach 4-minütigem Trocknen bei 90°C wurde ein Druckplattenvorläufer mit einem Trockenschichtgewicht von etwa 3 g/m^2 erhalten.

Der Druckplattenvorläufer wurde mit Licht einer Wolframlampe mit einem Metallinterferenzfilter für 532 nm 30 Sekunden lang durch einen Graukeil mit einem Dichtebereich von 0,15 bis 1,95 belichtet, wobei die Dichteinkremente 0,15 betrugen (UGRA Graukeil). Nach der Belichtung wurde die Platte sofort in einem Ofen bei 90°C 2 Minuten erhitzt.

Die belichtete Platte wurde 30 Sekunden mit einer Entwicklerlösung behandelt, welche die folgenden Komponenten enthielt:

3,4 Gewichtsteile Rewopol NLS 28® (erhältlich von REWO)

1,1 Gewichtsteile Diethanolamin

1,0 Gewichtsteile Texapon 842® (erhältlich von Henkel)

0,6 Gewichtsteile Nekal BX Paste® (erhältlich von BASF)

0,2 Gewichtsteile 4-Toluolsulfonsäure und
93,7 Gewichtsteile Wasser

Anschließend wurde die Entwicklerlösung nochmals 30 Sekunden mit einem Tampon auf der Oberfläche verrieben und dann die gesamte Platte mit Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung verblieben die belichteten Teile auf der Platte. Zur Beurteilung der Lichtempfindlichkeit wurde die Platte im feuchten Zustand mit einer Druckfarbe eingeschwärzt.

Zur Beurteilung der Lagerbeständigkeit wurden die unbelichteten Plattenvorläufer 60 Minuten bei 90°C in einem Ofen aufbewahrt, anschließend belichtet und wie vorstehend beschrieben entwickelt (Lagerbeständigkeitstest).

Zur Beurteilung der Entwickelbarkeit wurden unbelichtete Plattenvorläufer 2 Minuten lang auf 90°C erhitzt, mit Wasser gespült, um die Poly(vinylalkohol)-Beschichtung zu entfernen und anschließend im Luftstrom getrocknet. Der Entwickler wurde in 5-Sekunden-Intervallen auf die Platten getropft. Nach dem Spülen wurde die Hälfte der Tropfenmarkierungen im feuchten Zustand mit Druckfarbe eingeschwärzt (Tropftest).

Zur Herstellung einer Lithographiedruckplatte wurde, wie vorstehend beschrieben, eine Druckschicht auf die Aluminiumfolie aufgebracht, belichtet, erhitzt, entwickelt und nach dem Spülen mit Wasser die entwickelte Platte mit einer wäßrigen Lösung von 0,5 %iger Phosphorsäure und 6% Gummiarabikum abgerieben. Die so hergestellte Platte wurde auf einer Bogenoffsetdruckmaschine montiert und mit einer abrasiven Druckfarbe (Offset S 7184 erhältlich von Sun Chemical, enthaltend 10% Kaliumkarbonat) zum Drucken verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

| Beispiel | Oligomer A | Oligomer B | Graustufen 532 nm ¹⁾ | Graustufen 532 nm ¹⁾ 60 min/90°C ²⁾ | Tropftest | Tropftest 60 min/90°C ²⁾ | Auflagen- beständigkeit: Zahl der Kopien |
|-------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|---|-----------|--|--|
| 1 | UR3447 ⁴⁾ | PPZ ⁶⁾ | 6/10 | 6/10 | 5/5 | 5/5 | 170 000 |
| 2 | PF3746 ⁵⁾ | PPZ ⁶⁾ | 7/10 | 7/10 | 5/5 | 5/5 | 160 000 |
| Vergleich 1 | UR3447 ⁴⁾ | keines | 8/11 | nicht entwickel- bar | 20/30 | >30/>30 | --- |
| Vergleich 2 | keines | PPZ ⁶⁾ | 2/6 | 3/7 | 5/5 | 5/5 | --- |
| Vergleich 3 | UR3447 ⁴⁾ | SR-355 ⁷⁾ | 6/10 | 5/8 | 5/5 | >30/10 | 170 000 |
| Vergleich 4 | UR3447 ⁴⁾ | SR-368 + SR-415 ⁸⁾ | 5/9 | 5/8 | 5/5 | 20/10 | 130 000 |

- 1) Der erste Wert gibt die vollgedeckten Stufen des eingeschwärzten Graukeils an und der zweite Wert stellt die erste Stufe dar, die keine Druckfarbe annimmt
- 2) Lagerbeständigkeitstest: Ergebnis erhalten nach 60-minütiger Lagerung der unbelichteten Plattenvorläufer bei 90°C
- 3) Der erste Wert gibt die Zeit an, die der Entwickler benötigt, um die Platte ohne Reiben zu reinigen; der zweite Wert gibt die Zeit an, die benötigt wird, um die Platte nach dem Einschwärzen zu reinigen
- 4) Oligomer, hergestellt durch Umsetzung von Desmodur N 100® (Biuret von Hexamethyldiisocyanat; erhältlich von Bayer) mit Hydroxyethylacrylat und Pentaerythrittriacyrlat; Doppelbindungsgehalt: 0,5 Doppelbindungen pro 100 g, wenn alle Isocyanatgruppen vollständig mit den Hydroxygruppen enthaltenden Acrylaten abreagiert haben.
- 5) Oligomer, hergestellt durch Umsetzung von Desmodur N 100® mit Pentaerythrittriacyrlat; Doppelbindungsgehalt: 0,7 Doppelbindungen pro 100 g, wenn alle Isocyanatgruppen vollständig mit dem Hydroxygruppen enthaltenden Acrylat, abreagiert haben.
- 6) 2,2,4,4,6,6-Hexahydro-2,2,4,4,6,6-hexakis(2-(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy)ethoxy)-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphorin von Idemitsu, Japan
- 7) Ditrithylolpropantriacyrlat von Cray Valley, USA
- 8) Mischung von 89 Teilen SR-368 (Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurattriacyrlat von Cray Valley, USA) und 11 Teilen SR-415 (ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrlat von Cray Valley, USA) entsprechend WO 00/68739

Die erfindungsgemäßen Platten zeigten eine hohe Empfindlichkeit, eine hohe Auflösung, eine exzellente Lagerbeständigkeit und nach dem Bebildern eine gute Auflagenbeständigkeit auf der Druckmaschine. Die Vergleichsbeispiele 1 bis 3 zeigen, dass

1. ein Oligomer A der Formel (I) notwendig ist, um eine Lichtempfindlichkeit zu erhalten, die den Ansprüchen der Praxis genügt, und
2. ein Oligomer B der Formel (II) oder der Formel (IIa) notwendig ist, um eine gute Entwickelbarkeit und vor allem Lagerbeständigkeit zu erreichen.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 3 zeigen, dass Phosphazene-Typ-Oligomere der Formel (II) und der Formel (IIa) die Lagerbeständigkeit auf zwei Weisen verbessern: Erstens wird die Lichtempfindlichkeit durch die Alterung nicht verringert und zweitens bleibt die Entwickelbarkeit der gealterten Platten gut.

KPG Inv. 1201
 Kodak Polychrome Graphics GmbH
 u.Z.: G 2498 DE

Patentansprüche

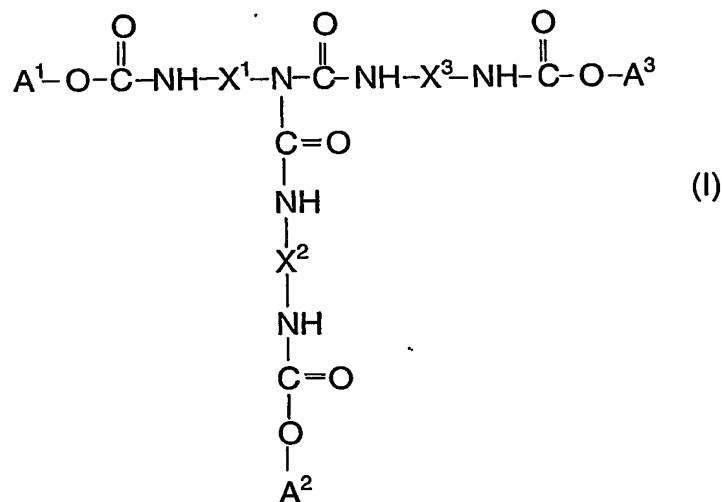
1. Strahlungsempfindliches Element, umfassend

(a) einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger und

(b) eine strahlungsempfindliche Beschichtung, umfassend

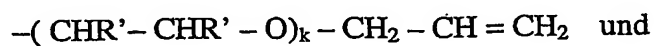
(i) mindestens einen Absorber, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Sensibilisatoren, der Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbieren kann;

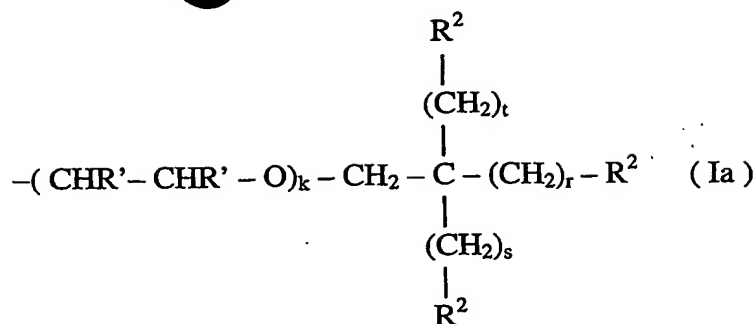
(ii) mindestens ein Oligomer A der Formel (I)



wobei X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ Alkandiyl und $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ Arylen,

A^1 , A^2 und A^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus





wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, jedes R' unabhängig aus einem Wasserstoffatom und CH_3 ausgewählt wird, jedes R^2 unabhängig ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, einem Rest

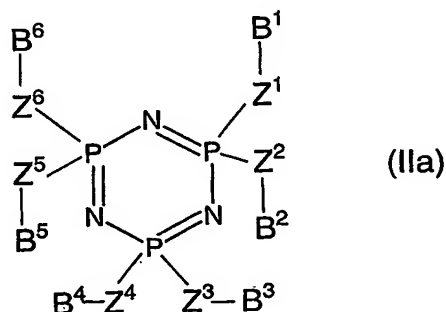
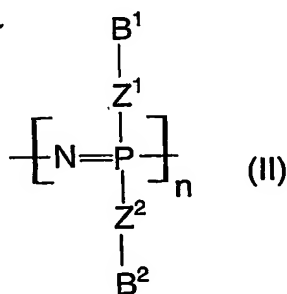


R^1 ein Wasserstoffatom oder ein C_1 - C_{12} Alkylrest ist und

r , s und t unabhängig voneinander 0 oder 1 sind,

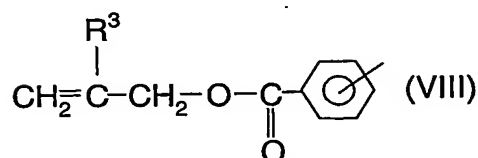
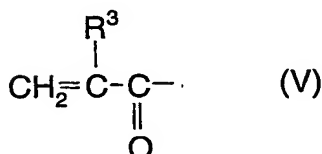
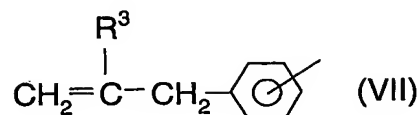
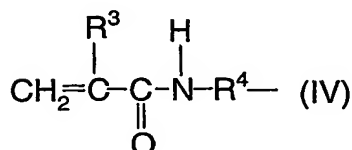
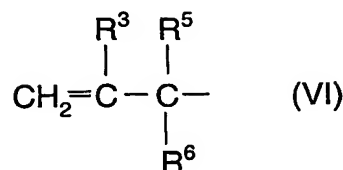
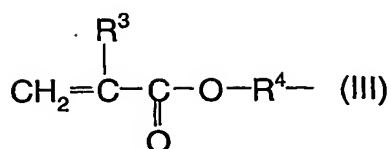
mit der Maßgabe, dass bei jedem der Reste A^1 , A^2 und A^3 mindestens ein R^2 verschieden von einem Wasserstoffatom ist, wenn A^1 , A^2 und A^3 alle für einen Rest der Formel (Ia) stehen, und

(iii) mindestens ein Oligomer B bei dem es sich um ein Phosphazen der Formel (II) oder (IIa) handelt:



wobei Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 und Z^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus -O- und -NR-, R ein Wasserstoffatom oder ein C_1 - C_{12} Alkylrest ist, n größer als

3 ist und B^1 , B^2 , B^3 , B^4 , B^5 und B^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus



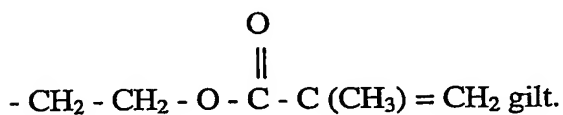
wobei R^3 ein Wasserstoffatom oder ein C_1 - C_{12} Alkylrest ist, R^4 ein C_2 - C_{12} Alkandiyrest ist und R^5 und R^6 jeweils unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem C_1 - C_{12} Alkylrest ausgewählt werden.

2. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1, wobei die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem mindestens eine weitere Komponente, ausgewählt aus Co-initiatoren, die nach der Anregung des Photoinitiators oder Sensibilisators durch Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm Radikale bilden, Bindemitteln, Thermopolymerisationsinhibitoren, Färbemitteln, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, anorganischen Füllstoffen und oberflächenaktiven Mitteln, enthält.
3. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei ein Oligomer A verwendet wird, bei dem in Formel (I) $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{X}^3$ gilt.
4. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 3, wobei $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{X}^3 = \text{Hexamethylen}$ gilt.

5. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei es sich bei Oligomer B um ein Phosphazen der Formel (IIa) handelt.

6. Strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei Oligomer A um das Reaktionsprodukt von Hexamethyldiisocyanat-Biuret und mindestens einem (eine) Hydroxygruppe(n) enthaltenden Acrylat eines mehrwertigen Alkohols handelt und Oligomer B durch die Formel (IIa) dargestellt ist, in der

$$B^1 = B^2 = B^3 = B^4 = B^5 = B^6 \text{ gleich}$$



7. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei sich über der strahlungsempfindlichen Beschichtung eine sauerstoffsperrende Deckschicht befindet.

8. Strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei es sich bei dem Träger um eine Aluminiumfolie oder -platte handelt, die gegebenenfalls mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufrauen, Anodisieren und Hydrophilisieren, unterworfen wurde.

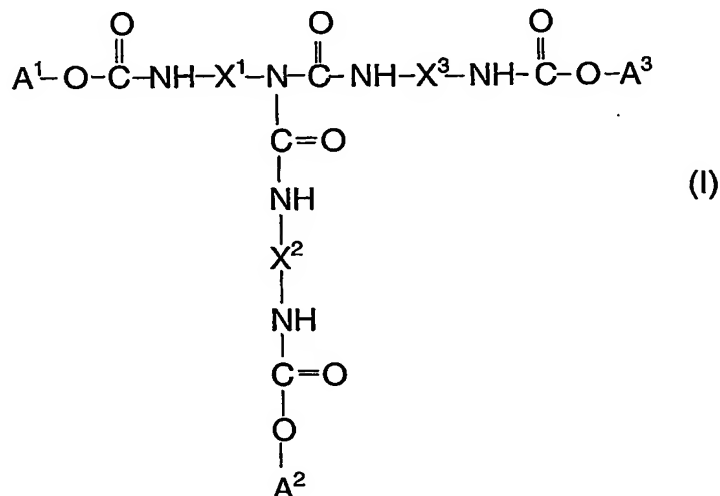
9. Verfahren zur Herstellung eines bebilderten Elements, umfassend

- (a) Bereitstellen eines wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definierten strahlungsempfindlichen Elements;
- (b) bildweises Bestrahlen des Elements mit Strahlung einer auf den in der strahlungsempfindlichen Schicht des Elements vorhandenen Absorber abgestimmten Wellenlänge;
- (c) gegebenenfalls Erwärmen des bildweise bestrahlten Elements;
- (d) Entfernen der nichtbestrahlten Bereiche mit einem wässrigen alkalischen Entwickler; und
- (e) gegebenenfalls Erwärmen und/oder Flutbelichten des in Schritt (d) erhaltenen bebilderten Elements.

10. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend

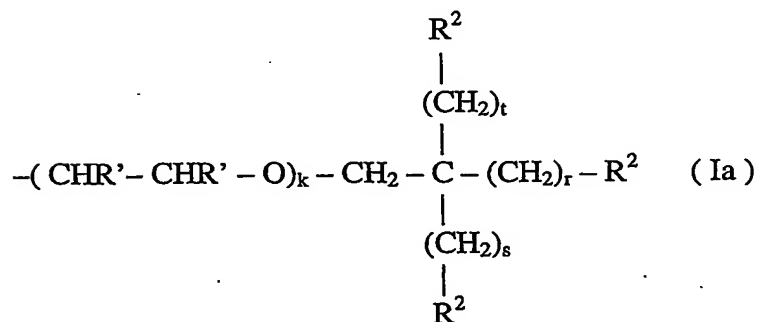
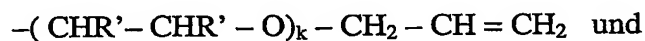
(i) mindestens einen Absorber, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Sensibilisatoren, der Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbieren kann;

(ii) mindestens ein Oligomer A der Formel (I)

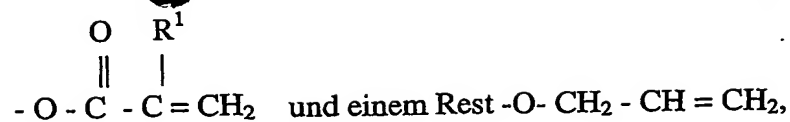


wobei X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ Alkandiyl und $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ Arylen,

A^1 , A^2 und A^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus



wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, jedes R' unabhängig aus einem Wasserstoffatom und CH_3 ausgewählt wird, jedes R^2 unabhängig ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, einem Rest

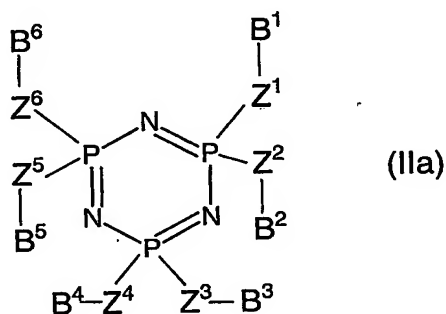
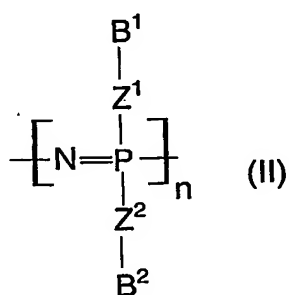


R^1 ein Wasserstoffatom oder ein C_1 - C_{12} Alkylrest ist und

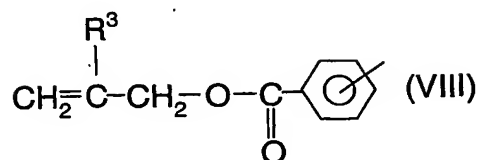
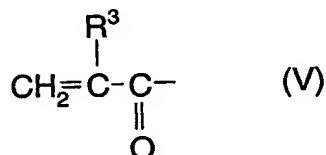
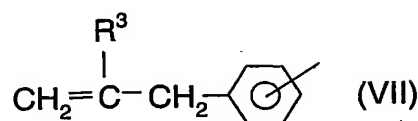
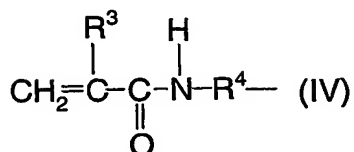
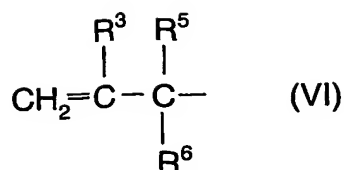
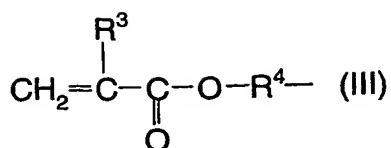
r , s und t unabhängig voneinander 0 oder 1 sind,

mit der Maßgabe, dass bei jedem der Reste A^1 , A^2 und A^3 mindestens ein R^2 verschieden von einem Wasserstoffatom ist, wenn A^1 , A^2 und A^3 alle für einen Rest der Formel (Ia) stehen, und

(iii) mindestens ein Oligomer B bei dem es sich um ein Phosphazen der Formel (II) oder (IIa) handelt:



wobei Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 und Z^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus – O – und – NR–, R ein Wasserstoffatom oder ein C_1 – C_{12} Alkylrest ist, n größer als 3 ist und B^1 , B^2 , B^3 , B^4 , B^5 und B^6 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus



wobei R^3 ein Wasserstoffatom oder ein $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ Alkylrest ist, R^4 ein $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ Alkandiyldrest ist und R^5 und R^6 jeweils unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ Alkylrest ausgewählt werden; und

(iv) ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

11. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, zusätzlich enthaltend mindestens eine weitere Komponente, ausgewählt aus Coinitiatoren, die nach der Anregung des Photoinitiators oder Sensibilisators durch Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm Radikale bilden, Bindemitteln, Thermopolymerisationsinhibitoren, Färbemitteln, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, anorganischen Füllstoffen und oberflächenaktiven Mitteln.
12. Verwendung einer wie in Anspruch 10 oder 11 definierten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements.
13. Herstellung eines wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definierten strahlungsempfindlichen Elements, umfassend:
 - (a) Bereitstellen eines gegebenenfalls vorbehandelten Trägers;
 - (b) Aufbringen einer wie in Anspruch 10 oder 11 definierten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung;
 - (c) Trocknen; und
 - (d) gegebenenfalls Aufbringen einer sauerstoffsperrenden Deckschicht und Trocknen.

KPG Inv. 1201
Kodak Polychrome Graphics GmbH
u.Z.: G 2498 DE

Zusammenfassung

Strahlungsempfindliche Elemente werden beschrieben, deren strahlungsempfindliche Beschichtung sowohl ein photopolymerisierbares Oligomer mit Biuret-Struktureinheit als auch ein photopolymerisierbares Phosphazenen-Oligomer enthält.